

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-203820

(43)Date of publication of application : 25.07.2000

(51)Int.Cl.

G01B 31/02
D01F 9/127
D01F 9/133
H01J 9/02

(21)Application number : 11-008392

(71)Applicant : ISE ELECTRONICS CORP

(22)Date of filing : 14.01.1999

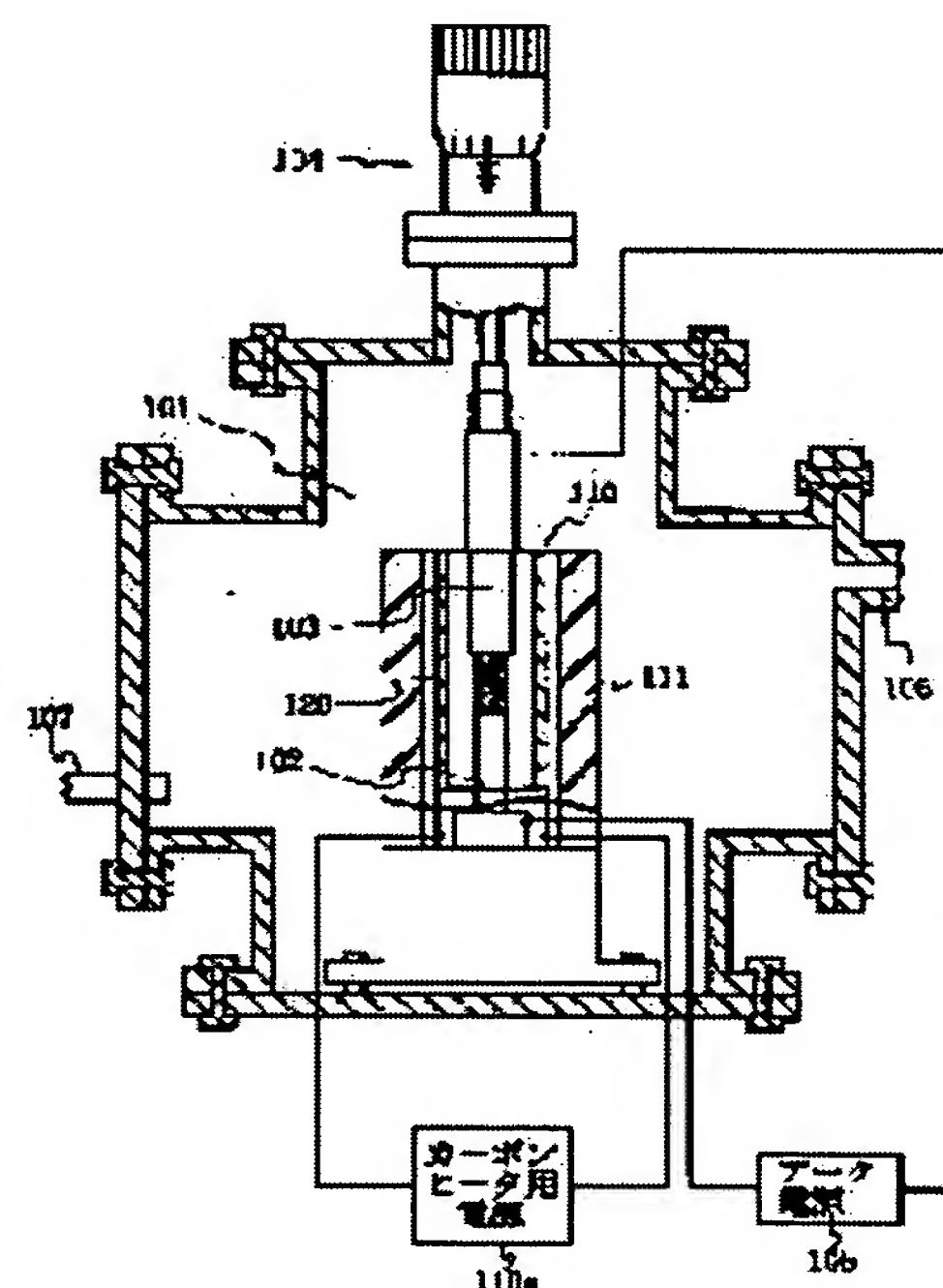
(72)Inventor : ANDO YOSHINORI
KAMIMURA SASHIRO
CHO SHINRAKU
NAGAMEGURI TAKESHI

(54) METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING CARBON NANOTUBE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing carbon nanotubes, capable of efficiently giving the carbon nanotubes by charging a gas into a closed vessel in a vacuum state, heating the periphery of a carbon cathode and a carbon anode disposed in a mutually faced state at a prescribed distance, and then applying an electric voltage to the electrodes to generate arc discharges between the electrodes.

SOLUTION: A closed vessel 101 is evacuated at a vacuum degree of about 10^{-3} to 10^{-4} Pa, and helium gas is then charged from a gas-charging tube 107 into the closed vessel 101 at a vacuum degree of about 10^{-4} Pa. In the state, an electric power is applied to a cylindrical carbon heater 110 surrounding the carbon electrodes from an electric source to heat a heater 110 at $500-2,000^{\circ}$ C. An arc electric source 105 is connected to an anode side carbon electrode 102 and a cathode side carbon electrode 103 to generate an arc discharge between the electrodes. Thereby, the carbon of the anode side carbon electrode 102 evaporates and then recrystallizes on the tip of the cathode side carbon electrode 103 to form a deposit pillar 120 containing the carbon nanotubes. In order to always constantly keep a distance between the deposit pillar 120 and the anode 102 to about 1 mm, the cathode 103 is moved with a micro-mechanism 104 to grow the deposit pillar.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-203820
(P2000-203820A)

(43)公開日 平成12年7月25日(2000.7.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6
D 0 1 F 9/127		D 0 1 F 9/127	4 L 0 3 7
		9/133	
H 0 1 J 9/02		H 0 1 J 9/02	B

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平11-8392

(22)出願日 平成11年1月14日(1999.1.14)

(71)出願人 000117940

伊勢電子工業株式会社
三重県伊勢市上野町字和田700番地

(72)発明者 安藤 義則

愛知県名古屋市天白区塩釜口1丁目501番
地 名城大学理工学部一般教養科 物理教
室内

(72)発明者 上村 佐四郎

三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢
電子工業株式会社内

(74)代理人 100064621

弁理士 山川 政樹

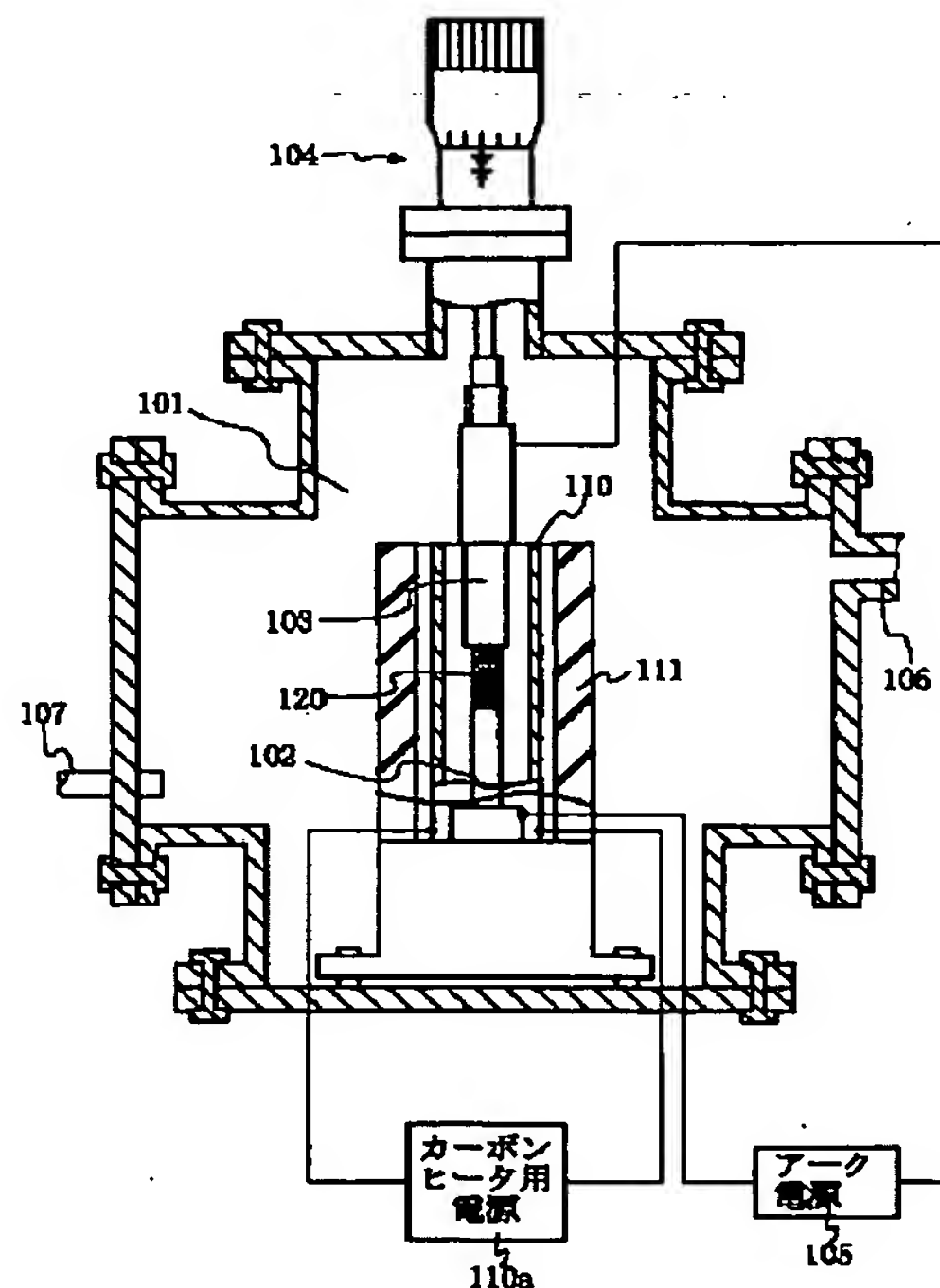
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法および製造装置

(57)【要約】

【課題】 効率よくカーボンナノチューブが製造できる
ようにする。

【解決手段】 生成している堆積物柱120およびその
周囲をカーボンヒータ110で加熱する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 密閉容器中を所定の真空度とした状態でこの密閉容器中にガスを導入する工程と、前記密閉容器中に所定の間隔で対向して配置された陰極となる第1の炭素電極および陽極となる第2の炭素電極の周囲を所定の温度に加熱する工程と、前記第1の炭素電極と第2の炭素電極との間に電圧を印加して第1の炭素電極と第2の炭素電極との間にアーク放電を発生させる工程とを備えたことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】 請求項1記載のカーボンナノチューブの製造方法において、前記ガスはヘリウムガスであることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項3】 請求項1記載のカーボンナノチューブの製造方法において、前記ガスはヘリウムガスと炭素と反応する物質のガスとから構成されたことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項4】 請求項3記載のカーボンナノチューブの製造方法において、前記炭素と反応する物質は水素であることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項5】 請求項3記載のカーボンナノチューブの製造方法において、前記炭素と反応する物質は酸素であることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項6】 請求項1～5いずれか1項記載のカーボンナノチューブの製造方法において、前記アーク放電を発生させている間は、前記第2の炭素電極に対向している前記第1の炭素電極の面に堆積している堆積物柱の先端と前記第2の炭素電極の先端との距離を一定の間隔とすることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項7】 請求項1～6いずれか1項記載のカーボンナノチューブの製造方法において、前記温度は、500℃以上であることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項8】 内部が真空排気可能な密閉容器中に配置された陰極となる第1の炭素電極と、前記密閉容器中で前記第1の炭素電極に所定の間隔で対向して配置された陽極となる第2の炭素電極と、前記第1および第2の炭素電極周囲に配置されたヒータと、前記密閉容器中に所定のガスを導入するガス導入手段と、前記第1および第2の炭素電極に接続され、前記第1の炭素電極と第2の炭素電極との間にアーク放電を起こさせるためのアーク電源とを備えたことを特徴とするカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項9】 請求項8記載のカーボンナノチューブの製造装置において、前記第1および第2の炭素電極間隔を可変する電極移動手段を備えたことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項10】 請求項8または9記載のカーボンナノチューブの製造装置において、前記ヒータは、前記第1および第2の炭素電極の中心線を同心とした円筒形状であることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、グラファイトの層が円筒状に閉じた形状のカーボンナノチューブの製造方法および製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】カーボンナノチューブは、例えば図2に示すように、完全にグラファイト化して筒状をなし、その直径は4～50nm程度であり、その長さは1～10μmオーダーである。このカーボンナノチューブは、図2では模式的に示したように、グラファイトの単層（グラフェン）が円筒状に閉じた形状と、複数のグラフェンが入れ子構造的に積層し、それぞれのグラフェンが円筒状に閉じた同軸多層構造となっている形状とがある。そして、それら円筒状のグラフェンの中心部分は、空洞となっている。また、その先端部は五員環が入ることにより閉じている。なお、おれることで先端が閉じていない場合もある。

【0003】それらのような独特の形状を持つカーボンナノチューブは、その電子物性を利用して新規な電子材料やナノテクノロジーへの応用が考えられている。例えば、電子放出のエミッターとして用いることが可能である。固体表面に強い電場をかけると、その固体内に電子を閉じこめている表面のポテンシャル障壁が低くなりまた薄くなる。この結果、閉じこめられていた電子がトンネル効果により外部に放出されるようになる。これらの現象が電界放出といわれている。

【0004】この電界放出を観測するためには、10⁷V/cmもの強い電界を固体表面にかけなければならないが、これを実現するための一手法として先端を鋭くとがらせた金属針を用いるようにしている。そのような針を用いて電界をかければ、尖った先端に電界が集中し、必要とされる高電界が得られる。前述したカーボンナノチューブは、先端の曲率半径が1nmオーダーと非常に鋭利であり、しかも化学的に安定で機械的にも強靱であるなど、電界放出のエミッタ材料として適した物理的性質を有している。

【0005】このカーボンナノチューブは、ヘリウムガス中で2本の炭素電極を1～2mm程度離れた状態で直流アーク放電を起こしたときに、陽極側の炭素が蒸発し

て陰極側の炭素電極先端に凝集した堆積物中に形成される。より詳細に説明すると、まず、図3に示すような、密閉容器301中に陽極側の炭素電極302と陰極側の炭素電極303とを配置する。なお、炭素電極302は電流導入端子302aに接続し、炭素電極303は電流導入端子303aに接続している。また、炭素電極302は、直線運動を可能とする微動機構304により、図3の紙面左右方向に移動可能となっている。そして、密閉容器301内には、低圧のヘリウムガスが導入されている。

【0006】以上の構成において、電流導入端子302aに(+)、電流導入端子303aに(-)を接続し、電極302と電極303との間隔を1mm程度とし、直流電流を流しアーク放電を起こす。すると、図3(a)に示すように、陽極側の炭素電極302の炭素が蒸発し、この蒸発した炭素が再結晶化することにより、陰極側の炭素電極303先端に堆積物柱305が形成される。そして、堆積物柱305と炭素電極302との間を常に1mm程度と一定に保つように、堆積物柱305の成長とともに微動機構304により電極302を移動させていく。この結果、図3(b)に示すように、炭素電極303先端には、堆積物柱306が成長していく。

【0007】以上のようにして形成した堆積物柱306は、図3(c)に示すように、外側の固い殻306aと、その内側のもろくて黒い芯306bとの2つの領域から構成されている。その内側の芯306bは、堆積物柱306の長さ方向にのびた繊維状の組織をもっている。そして、その繊維状の組織が、前述したカーボンナノチューブの集合体である柱状グラファイトである。その柱状グラファイトにおいて、カーボンナノチューブは、炭素の多面体微粒子(ナノポリヘドロン:nanopolyhedron)とともに複数が集まっている。なお、外側の固い殻306aは、グラファイトの多結晶体である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ここで、上述したようにカーボンナノチューブを製造する場合、カーボンナノチューブ以外にグラファイトの多結晶体からなる外側の固い殻も形成され、形成された堆積物柱全てがカーボンナノチューブでなく、無駄があった。上述したようにカーボンナノチューブを製造する場合、原料は陽極側の炭素電極になるが、これをなるべく無駄なく用いようとする場合、陰極側に堆積する堆積物柱におけるカーボンナノチューブの割合をなるべく大きくする必要がある。また、堆積物柱におけるカーボンナノチューブの割合が大きくなれば、単位時間当たりのカーボンナノチューブの製造量を増加させることができるようになる。

【0009】この発明は、以上のような問題点を解消するためになされたものであり、効率よくカーボンナノチューブが製造できるようにすることを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】この発明のカーボンナノチューブの製造方法は、密閉容器中を所定の真空度とした状態でこの密閉容器中にガスを導入し、その密閉容器中に先端部を所定の間隔で対向して配置された陰極となる第1の炭素電極と陽極となる第2の炭素電極との周囲を所定の温度に加熱し、そして、第1の炭素電極と第2の炭素電極との間に電圧を印加して第1の炭素電極と第2の炭素電極との間にアーク放電を発生させるようにした。このように製造するようにしたので、アーク放電により第2の炭素電極から蒸発した炭素が、加温された雰囲気中で第1の炭素電極と第2の炭素電極の間の第1の炭素電極先端に蒸着していく。また、そのガスにヘリウムガスを用いる。また、ヘリウムガスと炭素と反応する物質のガスとから構成する。ここで、炭素と反応する物質は水素または酸素である。また、アーク放電を発生させている間は、第2の炭素電極に対向している第1の炭素電極の面に堆積している堆積物柱の先端と第2の炭素電極の先端との距離を一定の間隔とする。また、周囲を加熱する温度は、500℃以上とする。

【0011】また、この発明のカーボンナノチューブの製造装置は、内部が真空排気可能な密閉容器中に配置された陰極となる第1の炭素電極と、密閉容器中で第1の炭素電極と所定の間隔で対向して配置された陽極となる第2の炭素電極と、第1および第2の炭素電極周囲に配置されたヒータと、密閉容器中に所定のガスを導入するガス導入手段と、第1および第2の炭素電極に接続され、第1の炭素電極と第2の炭素電極との間にアーク放電を起こさせるためのアーク電源とを備えるようにした。このように構成したので、アーク放電が発生する雰囲気を加熱することができる。また、第1および第2の炭素電極間隔を可変する電極移動手段を備える。また、ヒータは、第1および第2の炭素電極の中心線を同心とした円筒形状とする。

【0012】

【発明の実施の形態】以下この発明の実施の形態を図を参照して説明する。はじめに、この発明の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造装置に関して説明する。この製造装置は、図1に示すように、密閉容器101を備え、その中に陽極側の炭素電極102と陰極側の炭素電極103とが配置されている。この炭素電極102は直径6mmであり、炭素電極103は直径10mmである。また、炭素電極103は直線運動を可能とする微動機構(電極移動手段)104を備え、炭素電極102と炭素電極103の配置方向に移動可能とされている。この移動方向は、図1の紙面上下方向である。なお、炭素電極102は固定され、炭素電極102が移動できるように構成してもよい。そして、炭素電極102と炭素電極103は、アーク電源105に接続して高電圧が印加できるようにされている。

【0013】また、密閉容器101は排気管106を備

え、図示していないが、排気管106は真空排気手段に連通している。そして、その真空排気手段により、密閉容器101内が真空排気できるようにされている。また、密閉容器101はガス導入管107を備え、真空排気状態とされている密閉容器101内に、所定の流量でヘリウムガスなどが導入できるように構成されている。そして、この実施の形態では、内径30mmで高さ100mm程度の円筒形状のカーボンヒータ110を、炭素電極102、103を覆って配置するようにした。また、そのカーボンヒータ110の周囲には、カーボンフェルト製の内径120mm程度で高さ150mmとされた熱シールド筒111を備えるようにした。

【0014】また、そのカーボンヒータ110には、出力2.5kW程度のカーボンヒータ用電源110aが接続されており、カーボンヒータ110の温度を2000℃程度にすることができる。以上のように構成したので、この実施の形態のカーボンナノチューブの製造装置では、炭素電極102と炭素電極103の間のアーク放電が得られる領域が、カーボンヒータ110で囲われた状態となっている。なお、熱シールド筒111を備えることで、カーボンヒータ110からの放熱の損失を抑制でき、また、カーボンヒータ110の放熱により、密閉容器101が必要以上に加熱されないようにできる。

【0015】次に、上述した製造装置を用いたカーボンナノチューブの製造方法について説明する。まず、密閉容器101内を 10^{-3} ～ 10^{-4} Pa程度の真空度とする。ついで、ガス導入管107よりヘリウムガスを導入し、密閉容器101内の真空度が 10^{-4} Pa程度となるようにする。なお、ヘリウムガスに限るものではなく、Arガスなどの不活性ガスや、窒素ガスまたは酸化炭素ガスを用いるようにしても良い。次に、上述した状態を保ちながら、カーボンヒータ用電源110aによりカーボンヒータ110に電源を印加し、カーボンヒータ110の温度が500～2000℃の間の適当な値となるようにする。

【0016】次に、その高温状態となったら、今度は、炭素電極102が(+)で炭素電極103が(-)に接続された状態でアーク電源105より直流電圧を印加し、炭素電極102と炭素電極103との間にアーク放電を生じさせる。このことにより、陽極側の炭素電極102の炭素が蒸発し、この蒸発した炭素が再結晶化することにより、陰極側の炭素電極103先端に堆積物柱120が形成される。そしてこのとき、この実施の形態では、生成している堆積物柱120およびその周囲をカーボンヒータ110で加熱するようにした。この加熱温度としては、例えばカーボンヒータ110の放熱温度が500～2000℃の間の適当な値となるようにする。

【0017】また、堆積物柱120と炭素電極102との間を常に1mm程度と一定に保つように、堆積物柱120の成長とともに微動機構104により炭素電極10

2を移動させていく。この結果、炭素電極103先端には、堆積物柱120が柱状に成長していく。このとき、柱状に成長する堆積物柱120の直径は、炭素電極102の直径にほぼ等しく、7mm程度になる。そのとき、堆積物柱120の成長とともに、グラファイトからなる外側の固い殻の内側にカーボンナノチューブが形成されていく。この後、所望の大きさにまで堆積物柱120を成長させた後、放電を停止し、カーボンヒータ110による加熱された状態を冷却させ、密閉容器101内の真空度を低下させて大気圧に開放し、陰極側の炭素電極103先端に成長した堆積物柱120を取り出し、その中央部分のカーボンナノチューブを取り出せば、多量のカーボンナノチューブを得ることができる。

【0018】そして、この実施の形態では、カーボンヒータ110によりその成長雰囲気を加熱するようにしているので、外側の固い殻があまり厚く形成されず、内側に形成されるカーボンナノチューブの量が増加する。ヒータを用いない従来の場合、外側の固い殻は厚さが2mm程度であったが、この実施の形態の場合、その厚さが1mm程度と減少する。この結果、この実施の形態によれば、単位時間当たりのカーボンナノチューブの生成割合が、約2.8倍に増加したことになる。

【0019】この効果は、上述の構成の場合、カーボンヒータ110の温度を500℃以上としたときに得られた。カーボンヒータ110の温度を、500℃未満としたときには、あまり効果が得られなかった。また、ヒータを用いない場合、アーク放電が発生しているときに、異常放電が起きたり放電が停止してしまうことがあったが、ヒータを用いることにより、その異常状態も抑制されるようになる。また、ヒータ110による加熱は、炭素電極102、103を中心としてなるべく均一となるようにした方が、加熱の状態が均一となり上述した効果が均一な状態で得られるようになる。例えば、上述したように、ヒータ110は、炭素電極102、103の中心の同心円上にある円筒形状とすれば、堆積物およびその雰囲気を均一に加熱することができる。

【0020】ここで、カーボンナノチューブの生成割合の増加効果に関して考察する。カーボンナノチューブの製造において、炭素電極102と炭素電極103の間に高電圧を印加してアーク放電を起こしているときは、その放電部分が3000℃以上の高温となっている。したがって、堆積物柱120の堆積が起こっている先端部は3000℃もの高温状態となっている。ところが、従来では、周囲のヘリウムガスなどによりその温度が急激に冷却される状態であった。このように、急激に温度が低下することで、堆積物柱の外周部にはグラファイトの層が形成されるものと考えられる。

【0021】これに対し、この実施の形態では、アーク放電により生成している堆積物柱120およびその周囲のガスが、カーボンヒータ110からの熱により加熱さ

れているので、堆積物柱120の表面温度があまり低下しない状態が得られる。すなわち、この実施の形態では、生成している堆積物柱120の外側が急激に冷却されることが抑制されるようになる。このように、堆積物柱120周囲の急激な温度低下が抑制されることにより、前述したように、堆積物柱120の外側の固い殻の厚さが薄くなるものと考えられる。そして、堆積物柱120の外側におけるグラファイトの生成が抑制され、その分内側において形成されるカーボンナノチューブの量が大幅に増加するため、上述したように、カーボンナノチューブの生成割合が増加するものと考えられる。

【0022】ところで、上述では、密閉容器101中にヘリウムガスを導入してアーク放電を起こさせるようにしたが、これに限るものではない。ヘリウムガス中に水素ガス、酸素ガスなどの炭素と反応するガスを添加するようにしてもよい。これらのガスの添加により、堆積物柱におけるカーボンナノチューブの品質を向上させることができる。前述したように、炭素電極間のアーク放電により得られる円柱状の堆積物は、外側の固い殻と、その内側のもろくて黒い芯との2つの領域から構成されている。その外側の固い殻は、グラファイトの多結晶体であり、前述したようにヒータを用いることで薄くすることができる。

【0023】一方、内側の芯は、堆積物柱の長さ方向にのびた繊維状の組織をもっている。その繊維状の組織が、カーボンナノチューブの集合体である柱状グラファイトであり、堆積物柱を切り出すことなどにより、柱状グラファイトを得ることができる。その柱状グラファイトにおいて、カーボンナノチューブは、炭素の多面体微粒子（ナノポリヘドロン）とともに複数が集合した状態となっている。そして、カーボンナノチューブに着目した場合、カーボンナノチューブの集合体である柱状グラファイト中においては、そのナノポリヘドロンは不純物である。

【0024】ところで、このナノポリヘドロンはカーボンナノチューブのような結晶構造を持たず、化学的物理的にカーボンナノチューブに比較して不安定な物質である。したがって、前述したように、炭素電極間にアーク放電を発生させて堆積物柱を生成させている環境中に水素や酸素が存在すると、生成しているカーボンナノチューブ周囲のナノポリヘドロンが先にそれらと反応し、炭化水素化合物や二酸化炭素などになり、ガス化して除去されていくものと考えられる。この結果、ヘリウムガス中に水素ガスや酸素ガスなどの炭素と反応するガスを添加することで、堆積物柱におけるカーボンナノチューブの品質を向上させることができる。

【0025】

【発明の効果】以上説明したように、この発明では、密

閉容器中を所定の真空度とした状態でこの密閉容器中にガスを導入し、その密閉容器中に所定の間隔で対向して配置された陰極となる第1の炭素電極および陽極となる第2の炭素電極の周囲を所定の温度に加熱し、そして、第1の炭素電極と第2の炭素電極との間に電圧を印加して第1の炭素電極と第2の炭素電極との間にアーク放電を発生させるようにした。このように製造するようにしたので、アーク放電により第2の炭素電極から蒸発した炭素が、加温された雰囲気内で第1の炭素電極と第2の炭素電極の間の第1の炭素電極先端に蒸着していく。この結果、第1の炭素電極先端に堆積成長する堆積物柱におけるカーボンナノチューブの割合が増加するので、この発明によれば、効率よくカーボンナノチューブが製造できるようになるという優れた効果が得られる。

【0026】また、この発明のカーボンナノチューブの製造装置は、内部が真空排気可能な密閉容器中に配置された陰極となる第1の炭素電極と、密閉容器中で第1の炭素電極と所定の間隔で対向して配置された陽極となる第2の炭素電極と、第1および第2の炭素電極周囲に配置されたヒータと、密閉容器中に所定のガスを導入するガス導入手段と、第1および第2の炭素電極に接続され、第1の炭素電極と第2の炭素電極との間にアーク放電を起こさせるためのアーク電源とを備えるようにした。このように構成したので、アーク放電が発生する雰囲気を加熱することができる。この結果、第1の炭素電極と第2の炭素電極の間にアーク放電を発生させるとき、その雰囲気をヒータで加熱できるので、アーク放電により第2の炭素電極から蒸発した炭素を、加温された雰囲気内で第1の炭素電極と第2の炭素電極の間の第1の炭素電極先端に蒸着させることができる。この結果、第1の炭素電極先端に堆積成長する堆積物柱におけるカーボンナノチューブの割合を増加させることができるので、この発明によれば、効率よくカーボンナノチューブが製造できるようになるという優れた効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造装置の構成を示す構成図である。

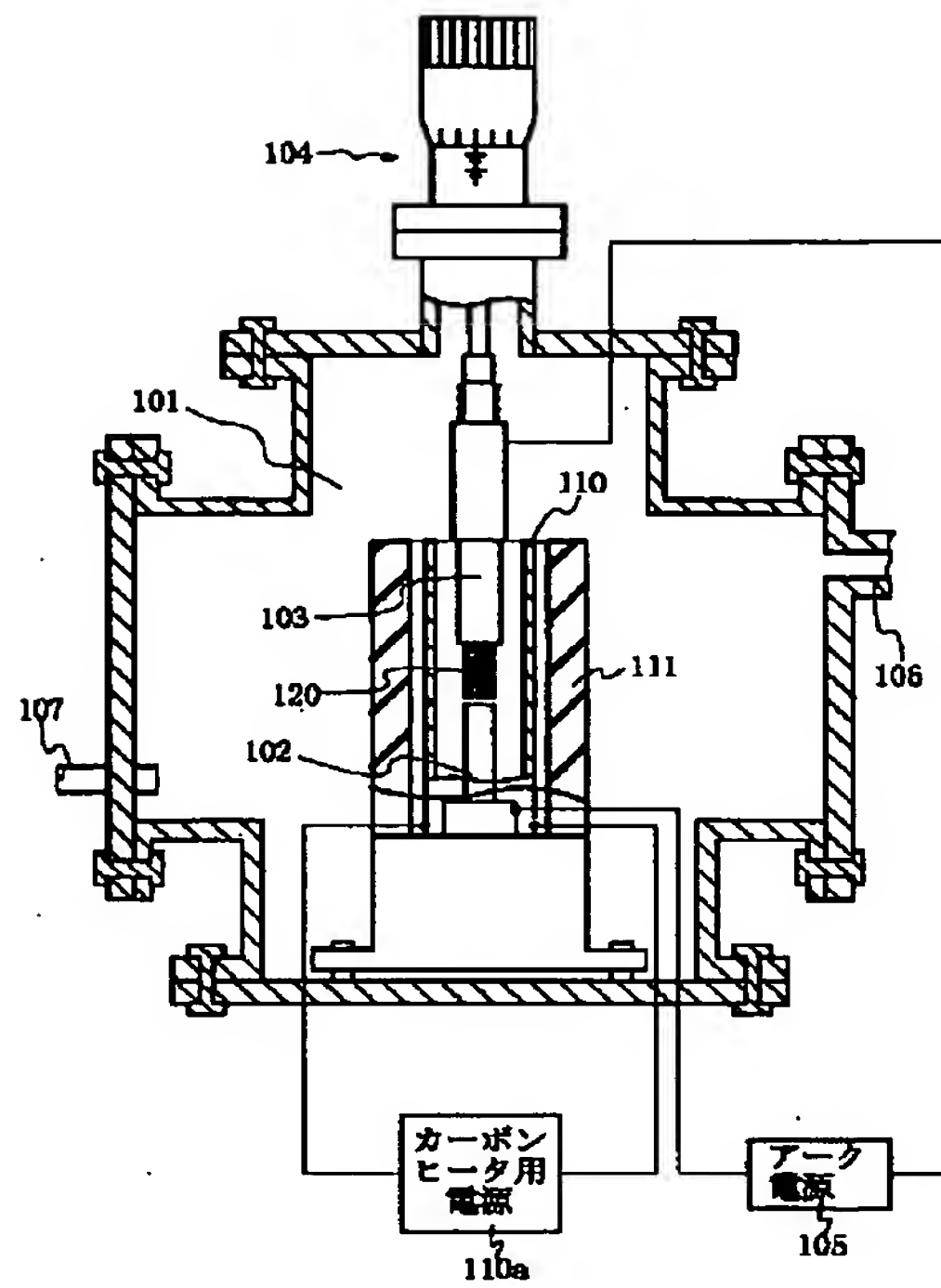
【図2】 カーボンナノチューブの構成を示す構成図である。

【図3】 従来よりあるカーボンナノチューブの製造装置の構成を示す構成図である。

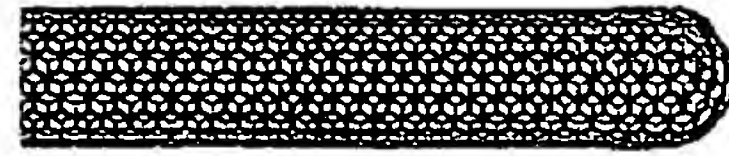
【符号の説明】

101…密閉容器、102, 103…炭素電極、104…微動機構（電極移動手段）、105…アーク電源、106…排気管、107…ガス導入管、110…カーボンヒータ、110a…カーボンヒータ用電源、111…熱シールド筒。

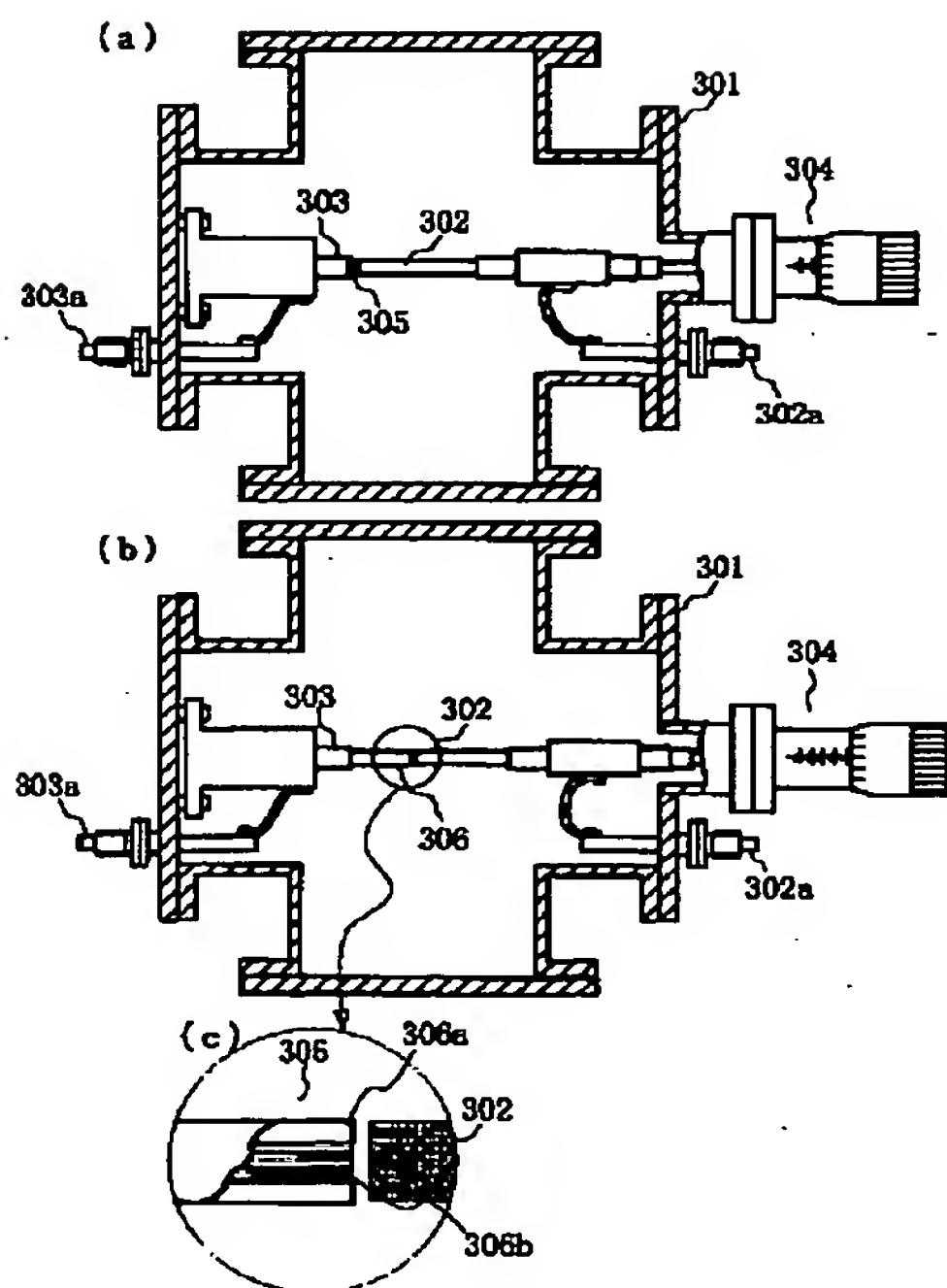
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 趙 新洛

愛知県名古屋市天白区塩釜口1丁目501番
地 名城大学理工学部一般教養科 物理教
室内

(72)発明者 長廻 武志

三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢
電子工業株式会社内

Fターム(参考) 4G046 CC01 CC02 CC03 CC06 CC09
4L037 CS03 CS04 FA04 PA03 PA26
PA28